

22.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-412589
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-412589]

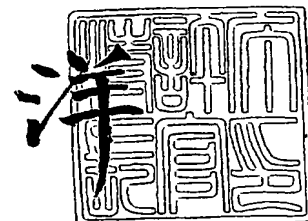
出願人 日本化学工業株式会社
Applicant(s):



2005年 1月 7日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3120338

【書類名】 特許願
【整理番号】 NK0305
【提出日】 平成15年12月10日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C01G 37/04
【発明者】
 【住所又は居所】 山口県徳山市晴海町 1 - 2 日本化学工業株式会社 徳山工場内
 【氏名】 小瀧 秀樹
【特許出願人】
 【識別番号】 000230593
 【氏名又は名称】 日本化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100076532
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 羽鳥 修
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101292
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 松嶋 善之
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013398
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0305749

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

組成式 $\text{Cr}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ (式中、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y < 3$ 、 $x + y = 3$) で表される塩基性塩化クロムを含有することを特徴とする塩基性塩化クロム水溶液。

【請求項 2】

20℃での比重が 1.35～1.44 であり、塩素とクロムとのモル比 (Cl/Cr) が 1 以上 3 未満である請求項 1 記載の塩基性塩化クロム水溶液。

【請求項 3】

濃度が Cr 換算で 8.2～13.5 重量%である請求項 1 又は 2 記載の塩基性塩化クロム水溶液。

【請求項 4】

酸化クロム (VI) 又はその水溶液であるクロム酸水溶液に塩酸及び有機還元剤を添加して塩基性塩化クロム水溶液を製造する方法において、

塩酸を、酸化クロム (VI) 又はクロム酸に対して、1 モル当量以上 3 モル当量未満で添加することを特徴とする塩基性塩化クロム水溶液の製造方法。

【請求項 5】

有機還元剤が一価アルコール又は二価アルコールである請求項 4 記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】塩基性塩化クロム水溶液及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩基性塩化クロム水溶液及びその製造方法に関するものであり、更に詳細には過酷な環境下であっても塩化クロムの結晶化が防止された塩基性塩化クロム水溶液及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、塩化クロム水溶液の製造方法として、クロム鉱石をアルカリ酸化焙焼して得た重クロム酸ソーダ溶液に硫酸を加え、有機還元剤で還元して硫酸クロム水溶液とし、これに苛性ソーダ又はソーダ灰を加えて水酸化クロム又は炭酸クロムを沈殿させ、沈殿物を濾過、水洗した後、塩酸を加えて溶解する方法が提案されている。

【0003】

これとは別に本出願人は、クロム酸水溶液に塩酸、及びクロム酸と反応して完全に炭酸ガスと水に分解しうる有機還元剤を反応させて高純度塩化クロム水溶液を製造する方法を提案した（例えば特許文献1参照）。

【0004】

【特許文献1】特開平1-176227号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従来法のうち水酸化クロム又は炭酸クロムを塩酸で溶解する方法は、硫酸クロムに苛性ソーダ又はソーダ灰を加えて得た水酸化クロムの沈殿又は炭酸クロムの沈殿の水洗が大変難しく、水酸化クロム又は炭酸クロム中のナトリウムや硫酸塩等の不純物を除くことができず、高純度の塩化クロム水溶液が得られにくい。

【0006】

また、クロム酸溶液に塩酸、及びクロム酸と反応して完全に炭酸ガスと水に分解しうる有機還元剤を反応させて得られる高純度塩化クロム水溶液は、その条件によっては（例えばC1/Crが3.0付近で且つ塩化クロム濃度がCr換算で13.0重量%以上の高濃度では）、塩化クロムが結晶として析出してしまふことがあり、要求する品質とならないことがある。

【0007】

従って本発明は、前述した従来技術が有する種々の欠点が解消された塩化クロム水溶液及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前述した実情において鋭意研究を重ねた結果、特定の組成式で表される塩基性塩化クロムを含む水溶液によって前記目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

即ち本発明は、組成式 $\text{Cr}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ （式中、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y < 3$ 、 $x + y = 3$ ）で表される塩基性塩化クロムを含有することを特徴とする塩基性塩化クロム水溶液を提供することにより前記目的を達成したものである。

【0010】

また本発明は、前記塩基性塩化クロム水溶液の好適な製造方法として、酸化クロム(VI)又はその水溶液であるクロム酸水溶液に塩酸及び有機還元剤を添加して塩基性塩化クロム水溶液を製造する方法において、

塩酸を、酸化クロム(VI)又はクロム酸に対して、1モル当量以上3モル当量未満で添加することを特徴とする塩基性塩化クロム水溶液の製造方法を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、0℃近辺の氷点下のような過酷な環境下であっても塩化クロムの結晶化が防止され、高純度で且つ高濃度の塩化クロム水溶液が得られる。本発明の塩基性塩化クロム水溶液においては、塩化クロムの濃度を使用目的に応じて自由に調整することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明をその好ましい実施形態に基いて詳細に説明する。本発明の塩基性塩化クロム水溶液に含有される塩基性塩化クロムは、組成式 $\text{Cr}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ (式中、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y < 3$) で表されることを特徴とするものである。前記組成式において、 x は、好ましくは $0 < x \leq 1.5$ 、更に好ましくは $0 < x \leq 0.15$ である。 y は、好ましくは $1.5 \leq y < 3$ 、更に好ましくは $2.85 \leq y < 3$ である。本発明に係る塩基性塩化クロムは、水溶液中において H_2O 分子が 6 配位しているものである。

【0013】

本発明の塩基性塩化クロム水溶液に含有される塩基性塩化クロムが前記の組成式で表されるものであることは、例えば ICP 測定法、電位差滴定法、硝酸銀滴定法、分光光度測定法、原子吸光測定法などの化学分析法を用い、クロム濃度が所定量以上であり、Cl の量が前記組成式のモル比の範囲内に入っており、 Cr^{6+} の量が検出限界以下であることから同定することができる。加えて、水溶液の色が緑調であること、更に、凝固点降下測定によって同定できる。

【0014】

本発明の塩基性塩化クロム水溶液は、20℃での比重が好ましくは 1.35～1.44、更に好ましくは 1.40～1.44 である。水溶液の比重がこの範囲内であれば、長期間保存しても液の偏重が発生せず、塩化クロムの結晶が析出しにくいので好ましい。比重を前記範囲内とするためには、例えば次に述べるように、塩基性塩化クロムにおける塩素とクロムとのモル比 (Cl/Cr) を 1 以上 3 未満とすればよい。

【0015】

本発明の塩基性塩化クロム水溶液においては、塩基性塩化クロムにおける塩素とクロムとのモル比 (Cl/Cr) が好ましくは 1 以上 3 未満、更に好ましくは 1.7～2.95 である。当該モル比がこの範囲内であれば、塩化クロムの結晶が発生しにくくなる。本発明においては、前述した比重及び塩素とクロムとのモル比が、塩化クロムの結晶化を一層効果的に防ぐうえで重要な要因となる。

【0016】

塩素とクロムとのモル比を前記の範囲内とするためには、例えば後述する製造方法を用いればよい。従来の塩化クロム水溶液は、塩素とクロムとのモル比 (Cl/Cr) が通常 3.0 であり、低いモル比、例えばモル比が 1.5 付近のものは、六価クロムの還元が困難とされており製造されていなかった。しかしながら、後述する製造方法によれば、低モル比の塩基性塩化クロム水溶液を容易に製造することができる。

【0017】

本発明の塩基性塩化クロム水溶液における塩基性塩化クロムの濃度は、具体的な用途に応じ適切に調整される。一般に Cr 換算で 8.2 重量%以上、特に 11.4 重量%以上であることが好ましい。濃度の上限は特に制限されないが 14 重量%、特に 13.5% 程度であることが適切である。塩基性塩化クロムの濃度は、イオン交換水や純水などの希釈水を加えることにより容易に調整できる。従って本発明の塩基性塩化クロム水溶液においては、塩化クロムの濃度を使用目的に応じて自由に調整することができるという利点がある。

【0018】

本発明の塩基性塩化クロム水溶液は次の方法によって好適に製造される。即ち、酸化クロム (VI) 又はその水溶液であるクロム酸水溶液に塩酸及び有機還元剤を添加して塩基性

塩化クロム水溶液を製造する方法において、塩酸を、酸化クロム(VI)又はクロム酸に対して、1モル当量以上3モル当量未満、特に1.5モル当量以上3モル当量未満、とりわけ2.85モル当量以上3モル当量未満で添加する。

【0019】

本発明で用いられる酸化クロム(CrO_3)は、クロム鉱石をアルカリ酸化焙焼して得たクロム酸ソーダを出発原料とし、種々の精製処理を施して得られるものである。酸化クロムは水溶性が高く、これを水に溶解することでクロム酸水溶液が得られる。酸化クロム(CrO_3)を用いる場合には、反応系において水に溶解してクロム酸の状態になっていればよい。クロム酸水溶液の濃度に特に制限はない。首尾良く反応を行う観点からは、5~15mol/l、特に8~10mol/lであることが好ましい。なお当該技術分野においては酸化クロム(CrO_3)のことを無水クロム酸と呼ぶことがある。

【0020】

酸化クロムやクロム酸の製造方法には、前述の方法の他に、硫酸クロムに苛性ソーダ又はソーダ灰を加えて生じた水酸化クロム又は炭酸クロムを原料として用いる方法や、高炭素フェロクロムを硫酸又は塩酸で溶解する方法が知られている。前述の方法を用いると、これらの方法に比べて酸化クロムやクロム酸中のFe、Na、Mg、Al、Ca、Ni、Mo、W等の不純物が極めて少なくなるので好ましい。

【0021】

有機還元剤としては、後述の還元反応において完全に炭酸ガスと水とに分解し、実質的に有機物が残らないものであれば特に限定されない。例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の一価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の二価アルコールが好適に使用できる。またグルコースなどの多糖類を用いることができる。

【0022】

塩酸は工業用のもので、合成塩酸または副生塩酸のいずれでもよい。通常はHCl濃度が35重量%で、20℃での比重が1.15のものが用いられる。しかし特に濃度は限定されない。

【0023】

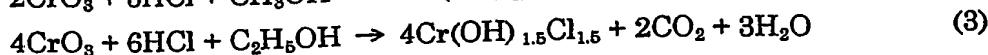
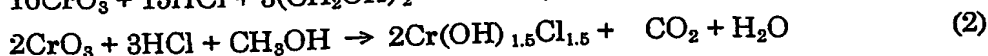
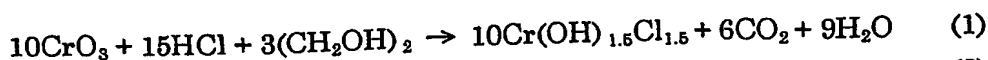
これらの諸原料は本発明の目的上可及的に高濃度のものを用いることが望ましい。これらの高濃度諸原料は比較的容易に調製または入手することができる。

【0024】

酸化クロムに塩酸及び有機還元剤を添加して塩基性塩化クロムを得る本発明の反応は、有機還元剤に例えばエチレングリコール、メチルアルコール、エチルアルコールを使用した場合で示せば次式(1)~(3)で表すことができる。

【0025】

【化1】



【0026】

前記反応式(1)、(2)、(3)で示すように、酸化クロムに塩酸及び有機還元剤を添加して塩基性塩化クロム水溶液を生成させる方法において重要なことは、前述の通り、塩酸の添加量を酸化クロム又はクロム酸に対して1当量以上3当量未満とすることである。これにより、先に述べた組成式で表される塩基性塩化クロムの水溶液が得られる。

【0027】

一方、有機還元剤の添加量は、使用する有機還元剤の種類に応じ、前記反応式(1)~

(3)における CrO_3 に対する化学量論比とすることが好ましい。

【0028】

本発明の具体的な製造方法は以下の通りである。

即ち、本発明の反応は酸化還元反応であるから、これに伴う著しい反応熱が発生し液温は速やかに沸点まで上昇する。このため反応の際に反応系から大量の水蒸気が発散するため冷却による還流反応を行う。

なお本反応は、かなりの発熱を伴って速やかに進行するので、加熱による突沸や激しいヒュームの発生を避けるように穏やかに反応させることが望ましい。反応終了後しばらく熟成すれば、そのまま製品とすることができる。

また、高濃度の溶液を製造するためには、この蒸発水を凝集して反応系外へと除去することにより格別の濃縮操作要せず高濃度塩基性塩化クロム水溶液を直接に製造できる。

【0029】

本発明の塩基性塩化クロム水溶液は、使用方法に制限はないが例えば触媒、染料、表面处理剤等として有用なものである。

【実施例】

【0030】

以下に実施例を挙げて本発明を更に説明する。なお以下の各実施例に示した製造方法は、その目的とする組成に対してだけの製造方法ではなく、いずれの製造方法でも先に述べた組成式で表される塩基性塩化クロムを含む水溶液を製造することが可能であることを示すものである。

【0031】

【実施例1】

本実施例は $\text{Cr}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ を目的物とした例である。酸化クロム256.0gをイオン交換水256.0mlで溶解させてクロム酸水溶液を得た。これをA液とする。エチレングリコール15.0gをイオン交換水38.9mlに分散させた液を調製した。これをB液とする。更に、エチレングリコール33.3g及び塩酸399.7gを混合した液を調製した。これをC液とする。

【0032】

A液にB液を約20ml/minの速度で添加してクロムの一部還元反応を行った。還元率はクロムのモル数基準で31%であった。次いでC液を添加した。B液及びC液の添加時に発熱するため、温度を一定(90℃)に保ちながらこれらの液を添加した。また同時にガスも発生するが、このガスは還流させながら系外へ放出した。 Cr^{6+} チェックで検出以下となったことを確認して反応の終点とした。六価クロムの検出は、以下に説明するジフェニルカルバジット法により行った。得られた水溶液を化学分析法(ICP測定法)で解析し、比重測定、色調、 Cr^{6+} 含有量の分析により、 $\text{Cr}(\text{OH})_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ が生成していることを確認した。その分析結果を以下の表1に示した。

【0033】

<ジフェニルカルバジット法による六価クロムの検出方法>

反応液を少量時計皿に取り、(1+5)硫酸を3~5滴滴下し、これにジフェニルカルバジットを滴下し、赤紫に変色しない点を還元反応の終点とした。

【0034】

【実施例2】

本実施例は $\text{Cr}(\text{OH})_{1.0}\text{Cl}_{2.0}$ を目的物とした例である。酸化クロム256.0gをイオン交換水241.0mlで溶解させてクロム酸水溶液を得た。これをD液とする。メチルアルコール26.4gをイオン交換水38.9mlに分散させた液を調製した。これをE液とする。メチルアルコール26.4g及び塩酸533.0gを混合した液を調製した。これをF液とする。更にメチルアルコール26.4gをイオン交換水15.0mlに分散させた液を調製した。これをG液とする。

【0035】

D液にE液を約20ml/minの速度で添加してクロムの一部還元反応を行った。還

元率はクロムのモル数基準で30%であった。次いでF液を添加した。更にG液を添加した。これ以外の操作は実施例1と同様とした。 Cr^{6+} チェックで検出以下となったことを確認して反応の終点とした。得られた水溶液を化学分析法(ICP測定法)で解析し、比重測定、色調、 Cr^{6+} 含有量の分析により、 $\text{Cr}(\text{OH})_{1.0}\text{Cl}_{2.0}$ が生成していることを確認した。その分析結果を以下の表1に併記した。

【0036】

〔実施例3〕

本実施例は $\text{Cr}(\text{OH})_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ を目的物とした例である。酸化クロム256.0gをイオン交換水241.0mlで溶解させてクロム酸水溶液を得た。これをH液とする。エチルアルコール26.4g及び塩酸533.0gを混合した液を調製した。これをI液とする。更に、エチルアルコール13.2gをイオン交換水15.0mlに分散させた液を調製した。これをJ液とする。

【0037】

H液にI液及びJ液を順次添加し反応させた。これ以外の操作は実施例1と同様とした。 Cr^{6+} チェックで検出以下となったことを確認して反応の終点とした。得られた水溶液を化学分析法(ICP測定法)で解析し、比重測定、色調、 Cr^{6+} 含有量の分析により、 $\text{Cr}(\text{OH})_{0.5}\text{Cl}_{2.5}$ が生成していることを確認した。その分析結果を以下の表1に併記した。

【0038】

〔比較例1〕

本比較例は、 CrCl_3 を目的物とした例である。本比較例では、実施例1におけるA液及びB液と同様のものを用いた。更に、エチレングリコール33.3g及び塩酸766.6gを混合した液を調製した。これをK液とする。

【0039】

A液にB液を20ml/minの速度で添加した。次いでK液を添加した。これ以外の操作は実施例1と同様とした。 Cr^{6+} チェックで検出以下となったことを確認して反応の終点とした。得られた水溶液を化学分析法(ICP測定法)で解析し、比重測定、色調、 Cr^{6+} 含有量の分析により、 CrCl_3 が生成していることを確認した。その分析結果を以下の表1に併記した。

【0040】

【表1】

分析項目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
Cr (wt%)	14	13.4	13.4	13.3
Cr^{6+} (ppm)	<1	<1	<1	<1
Cl (wt%)	16	18.2	22.5	27.4
(Cl/Cr)モル比	1.68	1.99	2.47	3.02
比重@20℃	1.39	1.43	1.43	1.44
CrCl_3 (wt%)	42.7	40.8	40.7	40.5

【0041】

〔性能評価〕

実施例及び比較例で得られた水溶液について、結晶化の起こりやすさを評価した。各サンプルを50mlのポリ容器に40ml程度入れ、蓋をして室温およびマイナス0度以下の環境下に放置した後に目視で結晶の有無を観察した。結晶の有無については微細な結晶であってもそれが核として成長する可能性が有るため、結晶として判別した。結果を表2に示す。

【0042】

【表2】

保存期間	環境温度							
	室 温				マイナス 0℃以下			
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
1ヶ月	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
3ヶ月	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり
1ヶ年	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり

【0043】

表2に示すように、各実施例で得られた溶液は、マイナス0度以下に保存しても結晶が観察されないことが判る。これに対して、従来の塩化クロム水溶液の液組成の代表例である比較例1で得られた溶液は、0度近辺で保存すると結晶が観察された。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 過酷な環境下であっても塩化クロムの結晶化が防止された、高純度で且つ高濃度の塩化クロム水溶液を提供すること。

【解決手段】 本発明の塩基性塩化クロム水溶液は、組成式 $\text{Cr}(\text{OH})_x\text{Cl}_y$ (式中、 $0 < x \leq 2$ 、 $1 \leq y < 3$ 、 $x + y = 3$) で表される塩基性塩化クロムを含有することを特徴とする。20℃での比重が好ましくは1.35～1.44であり、塩素とクロムとのモル比 (Cl/Cr) が好ましくは1以上3未満である。本発明に係る水溶液は、酸化クロム(VI)又はその水溶液であるクロム酸水溶液に塩酸及び有機還元剤を添加して塩基性塩化クロム水溶液を製造する方法において、塩酸を、酸化クロム(VI)又はクロム酸に対して、1モル当量以上3モル当量未満で添加することで好適に製造される。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 1 2 5 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 0 5 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 2 月 1 8 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都江東区亀戸9丁目11番1号

氏 名

日本化学工業株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017353

International filing date: 22 November 2004 (22.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-412589
Filing date: 10 December 2003 (10.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse